



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 101 61 156 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 101 61 156.0
⑳ Anmeldetag: 12. 12. 2001
㉑ Offenlegungstag: 18. 6. 2003

⑰ Int. Cl. 7:
C 08 G 18/22
C 08 G 18/76
C 08 G 18/48
C 09 D 5/02
C 09 D 175/08
C 09 J 175/08

DE 101 61 156 A 1

⑪ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑲ Erfinder:
Bruchmann, Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Häberle, Karl, Dr., 67346 Speyer, DE; Hörner, Klaus
Dieter, Dr., 68165 Mannheim, DE; Treiber, Reinhard,
69181 Leimen, DE; Renz, Thomas, 67112
Mutterstadt, DE; Seyffer, Hermann, Dr., 69123
Heidelberg, DE; Meyer, Bärbel, 02991 Lauta, DE;
Wolf, Lothar, 02991 Leipzig-Torino, DE; Knochel,
Paul, Prof. Dr., 81475 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ④ Wässrige Polyurethan-Dispersionen, erhältlich mit Hilfe von Cäsiumsalzen
- ⑤ Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus
- a) Diisocyanaten,
 - b) Diolen, von denen
 - b₁) 10 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
 - b₂) 0 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
 - c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
 - d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkalische Hydroxygruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
 - e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen, oder eine Isocyanatgruppe handelt,
- erhältlich durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.

DE 101 61 156 A 1

1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus

- erhältlich durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d), und e) in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.

[0003] Die Verwendung von wässrigen Dispersionen, die Polyurethane enthalten (kurz: PUR-Dispersionen) zur Beschichtung von Substraten wie Textil oder Leder ist seit langem bekannt (EP-A 595149).

des Zinkes an Triorganylverbindungen des Zinkes. Diese Zink-Organylverbindungen enthalten gewöhnlich gewisse Anteile an Triorganylverbindungen des Zinkes. Die DE-A 199 17 897 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen aus speziellen Polyetheritolen unter Verwendung von Metallsalz-Katalysatoren. Sie nennt Salze, die aus Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe sowie eine Vielzahl von Anionen bestehen. Besonders bevorzugt werden Kaliumsalze verwendet. Aus dieser Offenlegungsschrift ist aber nicht bekannt, derartige

[0006] Weiterhin ist aus der älteren Anmeldung DE-A 101 33 789 bekannt, Polyurethan-Dispersionen in der Form von Emulsionen herzustellen, dass man die Additionsreaktion auch

20 von Carbidomiumkatalysierten Polymerisationen führen wurde.
21 ten Verzeigungen der Polyurethane nachfolgend führen wurde.
[0008] Demgemäß wurden die eingangs definierten wäß-
rigen Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstel-
lung gefunden. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstel-
lung von Beschichtungen, Verklebungen und Imprägnierun-
gen entwickelt. Weiterhin erstreckt sich die vorliegende Er-
25 findung auch auf die so beschichteten, verklebten und be-
schichteten Gegenstände und deren Verwendung als hydro-
phobe Beschichtung.

solche Diisocyanate a) verwendet werden.
in der Polyurethanchemie eingesetzt werden.
[0010] Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a)
Diisocyanate X (NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen
Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, ei-

Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

65 beträgt. Der Gehalt an Polysacchariden kann man als Ver-

[0013] Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere

kappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretdiengruppen tragen.

kapte Isocyanatgruppen, z. B. Uretdiengruppen und Elastizität [20014]. Im Hinblick auf gute Filmbildung und mechanische Eigenschaften als Diöle (b) vornehmlich höhermolekulare Diöle kommen als Diöle (b) ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 möglich haben. [20015]. Bei den Diölen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z. B. aus Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden zwertierigen Alkoholen setzt, die durch Umsetzung erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Molekulargewichten verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Terephthalinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalinsäure, Tetrahydrophthalinsäureanhydrid, Hexahydrophthalinsäureanhydrid, Tetrachlorphthalinsäureanhydrid, Endomethylenetetrahydrophthalinsäureanhydrid, Glutarinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimaleinsäure. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOH}$, wobei n die Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

[0016] Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Äthylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, wie dioxymethyl-ethylen, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, thylpentandiol-2, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Diäthylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole mit einer bis zu 20, bevorzugt mit einer bis zu 10, Kohlenstoffatomen. Beispielsweise bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis zu 20 ist. Beispielsweise bevorzugt sind Äthylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Neopentylglykol. Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

[0018] Geeignet sind auch Polyesteride auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Stereomoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$ ableiten, wobei n eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyl- oder Äthylgruppe durch eine $\text{C}_6\text{-Alkylrest}$ substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die obenstehend beschriebenen Alkohole, die als Polyesteride bestehend als Aufbaukomponente für die Polyesteride genannten niedermolekularen zweierigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesteride oder Polyoxyesteride können als Starter zur Herstellung der Lactonpolymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der Lactone entsprechenden

Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Hydroxy-carbonsäuren, eingesetzt werden.

[0019] Daneben kommen als Monomere (b1) Polyesterisdiolen in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styrolxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF₃ oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoff-, Alkohole oder Amino- z.B. Wasser, Ethylen-glykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polyethoxyhydratran aus dem Molekulargewicht von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 1500. Daneben können auch Mischungen aus Polyesterisdiolen und Polyetherdiolen eingesetzt werden.

15 auch Mischungen (b1) eingesetzt werden.
[0020] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine, be-
vorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B.
 α,ω -Dihydroxypolybutadien, α,ω -Dihydroxypolymetha-
crylester oder α,ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere
20 (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-
A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polya-
lenene und Alkydharze.

[0021] Die Polyole können auch als Gemische im Verhält-

[0021] Die Polyole können in einem Molverhältnis von 1 bis 10 eingesetzt werden.

[0022] Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 100 bis 200 g/mol. eingesetzt werden.

62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.
30 [0023] Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbau-
komponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen
genannten kurzketzigen Alkanediol eingesetzt, wobei Diol
mit 2 bis 12 C-Atomen, unverzweigte Diol mit 2 bis 12 C-
Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen so-
35 wie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt wer-
den.

den, [0024] Bevorzugt beträgt der Anteil der Diöle (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diöle (b1) zu den Monomeren (b2) 0,1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

[illegible]

langsamere als die funktionellen Gruppen der Polymerhauptkette dienen. Der Anteil der Komponenten der Komponenten (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt. Die hydrophilen Gruppen kann es

65 [0027] Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische Gruppen handeln.

65 sich um nichtionische oder amphiphile hydrophile Gruppen handeln.
[0028] Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5

gruppen in Polymeren als Gegenion vor.
Ammoniumsalze als Gegenion vor.
Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis
[0043] Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis
(c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Be-
standteile des Polyurethans sind, dienen in allgemeinen der
60 Veresterung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allge-
meinen mehr als zweierwertige nichtphenolische Alkohole,
Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Ami-
nogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder meh-
65 reren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere
primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.
[0044] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die
zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernet-

60 [0061] Die Polyaddition der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) zur Herstellung der erfindungsgemäßen PUR-Dispersion erfolgt in Anwesenheit eines Cäsiumpur-Salz. Bevorzugte Cäsiumpur-Salze sind dabei Verbindungen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , Br^- , I^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n^{2+}$.

$(C_{12}H_{22}O_2)$, $(C_{18}H_{32}O_2)$ sowie $(C_{24}H_{42}O_2)$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

[0062] Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumpolycarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_{12}H_{22}O_2)$ sowie $(C_{18}H_{32}O_2)$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumpolycarboxylate weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_{12}H_{22}O_2)$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

[0063] Die Cäsiumpolycarboxylate werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumpolycarboxylat pro kg Lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumpolycarboxylat pro kg Lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

[0064] Die Cäsiumpolycarboxylate können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt jedoch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösungsmittel polare, aprotische Lösungsmittel sind neoprotische Lösungsmittel geeignet. Besonders geeignet sind neoprotische Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, Propanol und Butanol, die Verwendung der Cäsiumpolycarboxylate erlaubt es, die Polyelektrolytation unter den üblichen Bedingungen zu führen.

[0065] Als Polymerisationsapparate zur Durchführung der Polymerisation kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere Polyaddition kommen Rührkessel von Lösungsmitteln für dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

[0066] Bevorzugte Lösungsmittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Monomeren.

[0067] Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

[0068] Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (c) ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

[0069] Das "Prepolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausgeglichenes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Prepolymer hergestellt wird, das isocyanatgruppenfrei ist. Die Komponenten werden hierbei so gewählt, daß das defizitäre Verhältnis A : B größer 1,0 bis 3, bevorzugt größer 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Prepolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion mit Aminen und/oder Isocyanatgruppen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanatgruppen mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanatgruppen mit Aminen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Amino-gruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Prepolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

[0070] Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels bei vermindertem Druck, beispielsweise durch Destillation, entfernt. Bevorzugt werden die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% auf und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

[0071] Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPas ge-

messen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹.

[0072] Hydrophobe Hilfsstoffe, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersionsphase zu verteilen sind wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A 39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den beiden oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Prepolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden.

[0073] Die Polyurethan-Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbstoffe und Pigmente enthalten.

[0074] Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, indem man sie nach den allgemein üblichen Verfahren, also z. B. durch Sprühen oder Räkeln in Form eines Films auf diese Gegenstände aufträgt und die Dispersion trocknet.

[0075] Insbesondere sind die Dispersionen zur Beschichtung von Gegenständen aus Kunststoff, Papier, Textil oder Leder geeignet, wenn man zuvor die Dispersion nach dem bekannten Verfahren zu einem Schaum aufschlägt und mit diesem beschichtet.

[0076] Die wässrigen Dispersionen eignen sich vor allem für die Herstellung von Zubereitungen, wie sie in der DE-A 196 05 311 beschrieben sind. Diese Zubereitungen werden nach der Lehre der DE-A 196 05 311 für die Beschichtung von Textilien oder Vliesen eingesetzt. Diese Materialien werden durch diese Behandlung flammfest, wasserdicht gegenüber flüssigem Wasser und wasserdampfdurchlässig gegenüber flüssigem Wasser und wasserdampfdurchlässig gegenüber flüssigem Wasser.

[0077] Zur Herstellung der beschriebenen wässrigen Dispersionen werden die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen nach üblichen Verfahren auf die Textilien, Vliesen oder Materialien aufgetragen, z. B. durch Räkeln oder streichen und das beschichtete Trägermaterial anschließend getrocknet.

[0078] Bevorzugt wird dabei auf folgende Weise vorgegangen:

Die wässrige Dispersion wird in Schaumform auf das Trägermaterial aufgetragen, da dadurch die Dampfdurchlässigkeit merklich verbessert wird. Hierzu wird die Dispersion nach Zusatz des Schaumstabilisators und gegebenenfalls nach Verdickungsmitteln mechanisch aufgeschäumt. Dies kann Flammenschutzmitteln mechanisch aufgeschäumt. Dies kann Flammenschutzmitteln mechanisch aufgeschäumt. Dies kann Flammenschutzmitteln mechanisch aufgeschäumt.

[0079] Das geschäumte Beschichtungsmittel wird dann mit üblichen Beschichtungseinrichtungen, beispielsweise mit einem Streichraker oder anderen Schaumauftragungsgeräten, auf das Trägermaterial aufgetragen. Die Auftragung kann ein- oder beidseitig erfolgen; vorzugsweise erfolgt sie einseitig. Die Auftragsmenge pro Seite beträgt von 20 bis 150 g/m², insbesondere 50 bis 90 g/m².

[0080] Bei Mengen unterhalb 20 g/m² erhält man zwar guten Dampfdurchlaß bei niedrigen Kosten, aber schlechte Wasserdichtigkeit. Bei Mengen oberhalb 150 g/m² treten beim Trocknen Rißbildungen auf.

[0081] Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier, Leder oder Holz lassen sich ebenfalls mit anderen Gegenständen, vorzugsweise den vorgenannten Gegenständen, verkleben, indem man die erfindungsgemäße wässrige Dispersion in Form eines Films auf einem dieser Gegenstände aufträgt

11

[0082] Gegenstände aus Textil, Leder oder Papier lassen sich mit den erfindungsgemäßen Dispersionen imprägnieren, indem man diese Gegenstände mit der wässrigen Dispersion befeuchtet und anschließend trocknet.

spersion trinkt und anschließend trocken.

[0083] Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen erhält man unter Verwendung nicht toxischer Katalysatoren Herstellung, wodurch sich das ebenfalls erfindungsge- 10
mäßige Verfahren leichter durchführen läßt. Die erfindungs-
gemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich ferner u. a. da-
durch aus, daß sie ein Polyurethan entthun sich der Polymer-
durchwischen Verzweigungen der Polymerketten, welches keine
da die erfindungsge- 15
mäßigen Dispersionen eingesetzt werden können, um unerwünschten
Alkylgruppen, welche zur Bildung von Carbodiimidgruppen führen,
laponat-, Isocyanat-, oder Carbodiimidgruppen führen,
katalysieren. Die erfindungsge- 20
mäßigen Dispersionen eignen sich insbesondere zur Beschichtung von Tex-
tilien oder Leder.

Experimenteller Teil

Beispiel

[0084] 800,0 g (0,40 mol) eines Polyesterdis als Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6-er OH-Zahl- 25
56,34 g (0,0099 mol) eines Butanol-gestarter Polyethy-
lenoxids der OH-Zahl 15 und 0,58 g eines Lösung von 1 g
Calcium-Acetat in 9 g Butandiol-1,4-er bei 70°C
85,8 g (0,3248 mol) HMDI und 70,8 g (0,3185 mol) IPDI
gegeben und 135 min bei 100°C gerührt. Hernach wurde mit
1160 g Aceton vermischt, auf 50°C gekühlt und der NCO
Gehalt zu 0,9 Gew.-% bestimmt (berechnet: 0,91 Gew.-%). 35
10 min nach der Zugabe von 44,6 g einer 50%igen wässrigen
Lösung des Natriumsulfates der 2-Aminoethyl-2-methoxyethan-
thionium wurde mit 100 g Wasser dispergiert und dann
7,8 g DETA und 3,6 g IPDA in 100 g Wasser kettenver-
fälgert. Nach Destillation des Acetons enthielt man eine
feinteilige Dispersion mit ca. 40% Festgehalt. 40

Vergleichsbeispiel

[0085] Das Beispiel wurde wiederholt, jedoch ohne Zugabe des Cäsium-Acetat-Lösung. Nach 260 min Rühren bei 100°C wurde ein NCO-Gehalt von 1,15 Gew.-% bestimmt. 10 min nach der Zugabe von 44,6 g einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure wurde mit 1200 g Wasser dispergiert und mit 7,8 g DETA und 3,6 g IPDA in 100 g Wasser kettenverlängert. Nach Destillation des Acetons erhielt man eine feinteilige Dispersion mit ca. 40% Festgehalt.

Abkürzungen

HMDI Di(isocyanatocyclohexyl)methan
IPDI Isophorondiisocyanat
DETA Diethylentriamin
IPDA Isophorondiimin

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus

- b.) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von

500 bis 5000 aufweisen, und
b) 50 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Diöle (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
d) gegebenenfalls weiterhin ein oder mehrere Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um molekulare Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

erhältlich durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d), und e) in Anwesenheit eines Katalysators.

2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei als Diisocyanate (a) 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI) sowie Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (HMDI) verwendet werden.

3. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei es sich bei den Diolen (b₁) um Polyesterdiole, Polyetherdiole oder Gemische daraus handelt.

4. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei als Dispersionsmittel (c) die 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure oder die 2-Aminoethyl-2-aminoethancarbonsäure sowie deren entsprechende Alkalisalze verwendet werden.

6. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) bei Temperaturen von 20 bis 180°C und mittleren Reaktionszeiten von 1,5 bis 20 Stunden erfolgt.

7. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit eines Cäsiumcarboxylats erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersio-
nen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus

- Diisocyanaten,
- Diolen, von denen
 - 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
 - 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasser-

13

dispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren

(a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und

e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,

dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes erfolgt.

9. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Form eines Films auf diese Gegenstände aufträgt und die Dispersion trocknet.

10. Verfahren zur Verklebung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Form eines Films auf einem dieser Gegenstände aufträgt und ihn vor oder nach dem Trocknen des Films mit einem anderen Gegenstand zusammenfügt.

11. Verfahren zur Imprägnierung von Gegenständen aus Textil, Leder oder Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gegenstände mit der wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7 tränkt und anschließend trocknet.

12. Gegenstände, die mit der wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7 beschichtet, verklebt oder imprägniert sind.

13. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als hydrolysefeste Beschichtung für Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz.

45

50

55

60

65